

(10) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-152310  
(P2001-152310A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C	4/08	C 2 3 C	4/08
	4/10		4/10
	4/18		4/18
F 0 1 D	5/28	F 0 1 D	5/28

審査請求 未請求 請求項の数18 O L 外国語出願 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2000-295356(P2000-295356)	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成12年9月28日 (2000.9.28)	(72) 発明者	アンソニー・マーク・トンプソン アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ ユナ、ウェンブル・レーン、1341番
(31) 優先権主張番号	09/407496	(74) 代理人	100093908 弁理士 松本 研一
(32) 優先日	平成11年9月28日 (1999.9.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

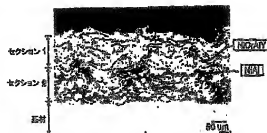
最終頁に続く

(54) [発明の名称] 塗膜皮膜で被覆された金属基材の腐食性を改善する方法

(57) 【要約】

【課題】 屈合金表面のアルミニウム含量を増加させてその酸化寿命を延ばす。

【解決手段】 金属基材上に保護皮膜を設ける方法を開示する。基材上に富アルミニウム混合物を施工して富アルミニウム粒子の不連続層を形成した後、第二の皮膜を富アルミニウム粒子の不連続層上に施工する。富アルミニウム層から基材及び後で施工されるボンドコートへとアルミニウムが拡散する。関連する製品についても開示する。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属系基材上に保護皮膜を設ける方法であって、

(a) 上記基材に富アルミニウム混合物を施工して金属ボンドコート合金の母材中に富アルミニウム粒子の不連続層を形成する段階を含んでなり、上記粒子中のアルミニウム量が上記金属ボンドコート合金中のアルミニウム量を約0.1〜約40原子%上回り、かつ上記富アルミニウム混合物中のアルミニウムの総量が約10〜約50原子%の範囲内にある、方法。

【請求項2】 前記富アルミニウム混合物が第一成分(成分I)の粒子と第二成分(成分II)の粒子からなる、請求項1記載の方法。

【請求項3】 成分Iがアルミニウムと第二金属の粒子からなり、かつ成分IIが式 $MCrAlY$  (式中、MはFe、Ni、Co及びそれらの混合物からなる群から選択される)で表わされる合金の粒子からなる、請求項2記載の方法。

【請求項4】 成分Iの第二金属がニッケルである、請求項3記載の方法。

【請求項5】 成分Iの割合が成分Iと成分IIの総体積を基準にして約1体積%以上である、請求項3記載の方法。

【請求項6】 成分Iの割合が成分Iと成分IIの総体積を基準にして約5〜約50体積%の範囲内にある、請求項5記載の方法。

【請求項7】 成分Iの割合が成分Iと成分IIの総体積を基準にして約15〜約50体積%の範囲内にある、請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記富アルミニウム粒子の不連続層が接触分率で特徴づけられ、当該接触分率が約65%未満である、請求項1記載の方法。

【請求項9】 前記富アルミニウム層が約25〜約400ミクロンの範囲内の厚さを有する、請求項1記載の方法。

【請求項10】 前記富アルミニウム混合物がブラズマ溶射法で施工される、請求項1記載の方法。

【請求項11】 前記富アルミニウム粒子の不連続層が熱処理される、請求項10記載の方法。

【請求項12】 前記熱処理が約925〜約1260℃の温度で約15分〜約16時間実施される、請求項11記載の方法。

【請求項13】 前記富アルミニウム粒子の不連続層上に金属ボンド層が施工される、請求項1記載の方法。

【請求項14】 前記金属ボンド層が式 $MCrAlY$  (式中、MはFe、Ni、Co及びそれらの任意の混合物からなる群から選択される)で表わされる合金からなる、請求項13記載の方法。

【請求項15】 前記金属ボンド層が約50〜約500ミクロンの範囲内の厚さを有する、請求項14記載の方法

法。

【請求項16】 前記金属ボンド層がブラズマ溶射法で施工される、請求項15記載の方法。

【請求項17】 前記金属系基材がニッケル基合金である、請求項1記載の方法。

【請求項18】 前記富アルミニウム粒子の不連続層上に遮熱皮膜が施工される、請求項1記載の方法。

【請求項19】 (i) 金属系基材、及び(ii) 基材上の富アルミニウム層であって、富アルミニウム粒子の不連続層を含む富アルミニウム層を含んでなる製品。

【請求項20】 前記富アルミニウム層(ii)上に遮熱皮膜をさらに含む、請求項19記載の製品。

【請求項21】 施工時の層(ii)中のアルミニウム量が約4〜約32重量%の範囲内にある、請求項19記載の製品。

【請求項22】 層(ii)中の富アルミニウム粒子がアルミニウムとニッケルからなる、請求項19記載の製品。

【請求項23】 施工時の層(ii)の厚さが約25〜約400ミクロンの範囲内にある、請求項19記載の製品。

【請求項24】 富アルミニウム層(ii)が第一成分(成分I)の粒子と第二成分(成分II)の粒子からなる、請求項19記載の製品。

【請求項25】 成分Iがアルミニウムと第二金属の粒子からなり、かつ成分IIが式 $MCrAlY$  (式中、MはFe、Ni、Co及びそれらの任意の混合物からなる群から選択される)で表わされる合金の粒子からなる、請求項24記載の製品。

【請求項26】 層(ii)と遮熱皮膜の間に金属ボンド層が設けられる、請求項24記載の製品。

【請求項27】 前記ボンド層が式 $MCrAlY$  (式中、MはFe、Ni、Co及びそれらの任意の混合物からなる群から選択される)で表わされる合金からなる、請求項26記載の製品。

【請求項28】 前記金属系基材が超合金である、請求項19記載の製品。

【請求項29】 前記超合金がニッケル基合金である、請求項28記載の製品。

【請求項30】 前記遮熱皮膜がジルコニア系である、請求項20記載の製品。

【請求項31】 金属系基材上に保護皮膜を設ける方法であって、

(a) 基材に富アルミニウム混合物を施工して金属ボンドコート合金の母材中に富アルミニウム粒子の不連続層を形成する段階、及び(b) 富アルミニウム粒子の不連続層上に1以上の皮膜層を施工する段階を含んでなり、粒子中のアルミニウム量がボンドコート合金中のアルミニウム量を約0.1〜約40原子%上回り、かつ富アルミニウム混合物中のアルミニウムの総量が約10〜約50原子%の範囲内にある、方法。

【請求項32】 前記富アルミニウム混合物が第一成分

(3)

(成分I)の粒子と第二成分(成分II)の粒子からなる、請求項3記載の方法。

【請求項33】 成分Iがアルミニウムと第二金属の粒子からなり、かつ成分IIが式MCrAlY(式中、MはFe、Ni、Co及びそれらの混合物からなる群から選択される)で表わされる合金の粒子からなる、請求項3記載の方法。

【請求項34】 成分Iの第二金属がニッケルである、請求項33記載の方法。

【請求項35】 成分Iの割合が成分Iと成分IIの総体積を基準にして約1体積%以上である、請求項33記載の方法。

【請求項36】 成分Iの割合が成分Iと成分IIの総体積を基準にして約5〜約50体積%の範囲内にある、請求項35記載の方法。

【請求項37】 成分Iの割合が成分Iと成分IIの総体積を基準にして約15〜約50体積%の範囲内にある、請求項36記載の方法。

【請求項38】 前記富アルミニウム粒子の不連続層が接触面率で特徴づけられ、当該接触面率が約65%未満である、請求項31記載の方法。

【請求項39】 前記富アルミニウム層が約25〜約400ミクロンの範囲内の厚さを有する、請求項31記載の方法。

【請求項40】 前記富アルミニウム混合物がプラズマ溶射法で施工される、請求項31記載の方法。

【請求項41】 前記富アルミニウム粒子の不連続層が熱処理される、請求項40記載の方法。

【請求項42】 前記熱処理が約925〜約1260℃の温度で約15分〜約16時間実施される、請求項41記載の方法。

【請求項43】 前記富アルミニウム粒子の不連続層上に金属ボンド層が施工される、請求項31記載の方法。

【請求項44】 前記金属ボンド層が式MCrAlY(式中、MはFe、Ni、Co及びそれらの任意の混合物からなる群から選択される)で表わされる合金からなる、請求項43記載の方法。

【請求項45】 前記金属ボンド層が約50〜約500ミクロンの範囲内の厚さを有する、請求項44記載の方法。

【請求項46】 前記金属ボンド層がプラズマ溶射法で施工される、請求項45記載の方法。

【請求項47】 前記金属基材がニッケル基超合金である、請求項31記載の方法。

【請求項48】 前記富アルミニウム粒子の不連続層上に遮熱皮膜が施工される、請求項31記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合衆国エネルギー省との契約番号DEFC2195MC31178号に

よる政府援助の下で完成されたものである。合衆国政府は本発明に関して所定の権利を有することがある。

【0002】

【従来の技術】本発明は金属基材用保護皮膜に関する。さらに具体的には、本発明は、高温用に設計された金属に施工される改良遮熱皮膜に関する。

【0003】超合金は、高温環境用の部品に格好の材料であることが多い。例えば、タービンエンジンのタービン動翼その他の部品は、約1000〜1150℃以上の温度で健全性を保つことが必要とされるため、ニッケル基超合金で作られることが多い。往々にして遮熱皮膜又は「TBC」とも呼ばれる保護皮膜は、各種エンジン部品の作成に使用された合金の表面温度を維持又は低下させることによって、タービン部品の作動温度を効果的に上昇させる。

【0004】大半のTBCは、イットリア安定化ジルコニアなどの材料のようにセラミック系である。ジェットエンジンでは、かかる皮膜はタービン動翼及び静翼、燃焼器ライナ及び燃焼器ノズルなどの様々な表面に施工される。通常、TBCセラミックは中間ボンド層に施工され、中間ボンド層は金属部品表面に直接施工される。ボンド層は、往々にして、金属基材とTBCとの密着性を向上させるのに極めて重要である。ボンド層は、普通、「MCrAlY」(式中、Mは鉄、ニッケル又はコバルトなどの金属を被覆する)のような材料から形成される。

【0005】「超合金」という用語は、通常、アルミニウム、クロム、タングステン、モリブデン、チタン及び鉄のような1種類以上の他元素を含む複合コバルト基又はニッケル基合金を包含する。合金中の各元素の量は、高温強度のような機械的性質など、特定の特性を付与すべく注意深く調整される。アルミニウムは、合金の析出強化に関する機能を有するため、多くの超合金で特に重要な成分である。

【0006】超合金が長期間酸化雰囲気暴露されると、アルミニウムが消耗する可能性がある。このことは、特にその超合金部品が上述の高温で使用される場合にいえる。アルミニウムの損失は様々なメカニズムで起こり得る。例えば、アルミニウムはボンドコートに拡散することもあれば、ボンドコートの酸化の際に消費されることもあり、或いはボンドコート/基材界面での酸化の際に消費されることもある。最後に述べたメカニズムは、大気プラズマ溶射(APS)ボンドコートのような多孔質ボンドコートで特に顕著である。部品の実用寿命内でTBC又はボンドコートが除去されると、基材からのアルミニウム損失が加速される。

【0007】アルミニウムの損失は超合金の健全性に有害となりかねないので、かかる損失に対処するための技術が検討されてきた。高温では、隣接MCrAlY型ボンドコートからの拡散によって基材にアルミニウムが部分的に「補充」されることがある。しかし、ボンドコー

(4)

トから基材に拡散するアルミニウムの量は通常は不十分である。

【0008】超合金の表面領域のアルミニウム含量を増加させるための一つの方法は、当技術分野で「アルミニウムイジング」と呼ばれることもある。かかる方法では、アルミニウムを様々な技術で基材に導入する。「バックアルミニウムイジング」法では、基材を、皮膜元素供給源と充填材とハイドロフラクチャー剤とを含んだ混合物又はバックに浸漬する。約850～1100℃の温度で、混合物内での化学反応によってアルミニウムリッチな蒸気が生じて基材表面に凝縮し、次いで基材内部に拡散する。

【0009】アルミニウムイジングは基材及び基材/ボンドコート界面にアルミニウムをうまく供給できるが、かかる技術には幾つかの欠点が付随する。例えば、得られた高アルミニウム表面層は脆いことがある。脆性表面にオーバレイボンドコートを堆積させるのは困難なことがある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、超合金表面のアルミニウム含量を増加させてその酸化寿命を延ばすための新規方法があれば、当技術分野で歓迎されるのは明らかである。かかる方法は、基材と後で施工される層の間での脆性層の形成を防ぐものであるべきである。また、新規方法は後で施工される層の堆積に非常に適した表面を与えるものでなければならない。さらに、新規方法が、酸化によって失われるボンドコート中のアルミニウムを補うため、ボンドコート層にアルミニウムを供給できるものであれば極めて有益である。

【0011】

【課題を解決するための手段】一実施形態では、本発明は、金属系基材上に保護皮膜を設ける方法であって、(a) 基材に富アルミニウム混合物を施工して金属ボンドコート合金の母材中に富アルミニウム粒子の不連続層を形成する段階を含んでなり、上記粒子中のアルミニウム量が金属ボンドコート合金中のアルミニウム量を約0.1～約40原子%上回り、かつ上記富アルミニウム混合物中のアルミニウムの総量が約10～約50原子%の範囲内にある、方法に関する。

【0012】別の実施形態では本発明は、金属系基材上に保護皮膜を設ける方法であって、(a) 基材に富アルミニウム混合物を施工して金属ボンドコート合金の母材中に富アルミニウム粒子の不連続層を形成する段階、及び (b) 富アルミニウム粒子の不連続層上に1以上の皮膜層を施工する段階を含んでなり、粒子中のアルミニウム量がボンドコート合金中のアルミニウム量を約0.1～約40原子%上回り、かつ富アルミニウム混合物中のアルミニウムの総量が約10～約50原子%の範囲内にある、方法に関する。

【0013】後述の通り、アルミニウムは富アルミニウム層から超合金基材内部へと拡散する。富アルミニウム

層の不連続性によって酸化が防止される。

【0014】好ましい実施形態では、富アルミニウム材料の實質的に全部が非揮発性化合物粒子からなる。さらに、多くの好ましい実施形態では、富アルミニウム層は2種類の成分からなる。成分Iは通常アルミニウムと第二金属(例えば、ニッケル)の粒子からなり、成分IIは通常式  $MCrAlY$  (式中、MはFe、Ni、Co及びそれらの任意の混合物からなる群から選択される) で表わされる合金の粒子からなる。富アルミニウム層は、大気プラズマ溶射法又は真空プラズマ溶射法のようなプラズマ溶射技術或いは高速度炎溶射 (HVOF) 技術で施工し得る。

【0015】一部の実施形態では、富アルミニウム混合物からなる層は、施工後に熱処理してアルミニウムを超合金内部に拡散させる。さらに、ある実施形態では、遮熱皮膜の堆積前に、富アルミニウム層上に従来の金属ボンド層を施工する。上記の熱処理は、遮熱皮膜の堆積後に実施してもよい。

【0016】本発明の別の態様は、(i) 金属系基材、及び(ii) 基材上の含アルミニウム層であって、富アルミニウム粒子の不連続層を含む富アルミニウム層を含んでなる製品に関する。多くの好ましい実施形態では、かかる製品は含アルミニウム層上に設けられた遮熱皮膜を含み得る。

【0017】前述の通り、含アルミニウム層は、アルミニウム及びニッケル粒子を主体とする成分と慣用の  $MCrAlY$  合金を主体とする成分との混合物から形成し得る。さらに、含アルミニウム層と遮熱皮膜の間に金属ボンド層を設けてもよい。

【0018】本発明の様々な態様のさらに詳しい説明を、本明細書の以下の部分で説明する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の基材には様々な金属又は金属合金を使用し得る。本明細書で基材について用いる「金属系」という用語は、金属又は合金を主成分としてなるものをいうが、セラミックス、金属間化合物又は中間相のような非金属成分を若干含んでいてもよい。普通、基材は、通常作動温度が約1000～1150℃に達するような超合金を始めとする耐熱合金である。超合金は米国特許第5399313号及び同第4116723号のような様々な文献に記載されており、これらの米国特許の開示内容は文献の援用によって本明細書の内容の一部をなす。代表的なニッケル基超合金には、インコネル (Inconel) (登録商標)、ナイモニック (Nimonic) (登録商標)、ルネ (Rene) (登録商標) 及びユニディメット (Udimet) (登録商標) という商品名で呼ばれるものがある。基材の種類は多種多様であるが、大抵は、タービン動機 (バケット)、タービンノズルガイドブレード又は燃焼器ライナのようなエンジン部品の形態である。別の例として、基材

(5)

はディーゼル機関のピストンヘッドでもよいし、その他耐熱性の遮熱皮膜を必要とする表面であればよい。場合によっては、基材の厚さは、例えば約0.25cmにも満たないなどく薄いこともある。薄肉の超合金部品を熱的に保護することは、極めて重要な課題であることが多い。

【0020】上述の通り、富アルミニウム混合物を基材に施工する。富アルミニウム混合物の施工前に、基材表面の洗浄、残渣を除去するとともに粗面化するためのグリットプラスト処理などの慣用の前処理段階を設けてもよい。富アルミニウム混合物中のアルミニウム量は、その層から超合金基材及び後で施工されるボンドコート層へと拡散させようとするアルミニウム量にある程度依存する。拡散させようとするアルミニウム量自体は、酸化雰囲気及び高温への暴露時の基材及びボンドコート層からのアルミニウムの予想損失量に依存する。アルミニウムの概算予想損失量を求めるには、まず、本発明の富アルミニウム層の非存在下で基材及びボンドコート材料を所定の時間及び温度スケジュール下で酸化環境に暴露する。次いで、材料のミクロ組織を、エネルギー分散型X線検出器を備えた走査型電子顕微鏡(SEM)のような様々な装置を用いて検査すればよい。かかる装置は、ボンドコート及び基材表面領域からのアルミニウム損失量の定量ができる。本明細書中で用いる「表面領域」という用語は、ボンドコート/基材界面から基材内部の深さ約600ミクロンまでの領域として定義される。

【0021】一般に、富アルミニウム層中のアルミニウム量は、基材又は隣接ボンドコート層からの予想アルミニウム損失量を補うのに充分なだけの多量であるが、前述の連続した施性アルミニウム層の形成を防ぐのに充分なだけ少量である。原子百分率で表わしたアルミニウム含量のパラメータは上記の通りである。重量百分率で表して、混合物中のアルミニウム量は概ね約4〜約32重量%の範囲内にある。好ましい実施形態では、アルミニウム量は約10〜約20重量%の範囲内にある。ある特に好ましい実施形態では、アルミニウム量は約12.5〜約19重量%の範囲内にある。

【0022】富アルミニウム混合物は様々な原料から得られる。一般に、基材は、後で施工されるボンドコートを形成する材料に有害な反応を起こさない限り、約600℃を上回るような高温で溶解する表面又は層の中にアルミニウムを放出し得る富アルミニウム材料であればなんでも使用できる。大半の実施形態に適合したアルミニウム放出性化合物の非限定的な例には、NiAlやNi<sub>3</sub>Alのようにアルミニウムとニッケルを主成分とするもの、TiAlやTi<sub>3</sub>Alのようにアルミニウムとチタンを主成分とするもの、FeAlやFe<sub>3</sub>Alのようにアルミニウムと鉄を主成分とするもの、CoAlのようにアルミニウムとコバルトを主成分とするもの、並びにZr<sub>3</sub>Alのようにアルミニウムとジルコニウム

を主成分とするものがある。かかる材料は普通市販されているか或いはさほど困難を伴わずに調製し得る。

【0023】幾つかの好ましい実施形態では、富アルミニウム混合物は2種以上の成分を主成分とするものである。成分Iは、上述の通りアルミニウムと第二金属を主成分とする化合物とし得る。一般に、この成分のアルミニウム含量はアルミニウムと第二金属の総原子数を基準にして約20〜約55原子%の範囲内にある。上記で例示したアルミニウム放出性化合物に関しては、この範囲は重量%に換算すると約8〜約37重量%のアルミニウムに相当する。

【0024】さらに、好ましい実施形態では、第二金属はニッケルであって、化合物NiAl又はNi<sub>3</sub>Alを構成する。NiAl又はNi<sub>3</sub>Alの場合、アルミニウムの好ましい原子百分率範囲を重量百分率範囲に換算すると、約13〜約31.5重量%となる。かかる化合物における原子比が化学量論比から幾分変動することもあるが、そうした場合であってもNiAl又はNi<sub>3</sub>Alという式表示の範囲に属することは当業者には自明であろう。

【0025】2成分以上の実施形態では、成分IIは普通ボンドコートに用いられる慣用材料である。例として、式M<sub>2</sub>CrAlY(式中、MはFe、Ni、Co及びそれらの混合物からなる群から選択される)で表わされる合金がある。このタイプの合金の多くは、約17.0〜23.0重量%のクロム、約4.5〜12.5重量%のアルミニウム、約0.1〜1.2重量%のイットリウム、及び残部のMという一般組成を有する。

【0026】2成分を使用する実施形態では、成分Iと成分IIの相対比は、アルミニウムの減損及び補完に関する上記の諸因子の幾つかに部分的に左右される。一般に、成分Iの割合は、成分Iと成分IIの総体積を基準にして約1体積%以上である。好ましい実施形態では、成分Iの割合は約5〜約50体積%であり、特に好ましい実施形態では、成分Iの割合は約15〜約50体積%である。

【0027】なお、各成分の粒子の密度を考慮に入れたら、成分Iと成分IIの割合を重量百分率で表わすこともできる。例えば、成分IがNiAlの場合、粒子密度は約5.8g/cm<sup>3</sup>である。成分IIが(68重量%Ni、1.2重量%Cr、9重量%Al及び1.1重量%Yという公称組成を有する)M<sub>2</sub>CrAlYの場合、粒子密度は約8.0g/cm<sup>3</sup>である。この場合、1体積%は総重量を基準にして約11重量%に換算され、5〜50体積%は約4〜42重量%に換算され、15〜50体積%は約11〜42重量%に換算される。同様に、他の材料からなる成分I及び成分IIの重量百分率もそれらの体積百分率及び密度に基づいて計算できる。

【0028】富アルミニウム層の厚さも、保護すべき基材の材質、後で施工されるボンドコートの有無、及び所

50

(6)

望アルミニウム含量のような様々な因子によって左右される。後でボンドコートを施工しない場合には、富アルミニウム層の厚さは普通約25〜約400ミクロンの範囲内にあり、好ましくは約100〜約300ミクロンの範囲内にある。後でボンドコートを施工する場合には、富アルミニウム層の厚さはほぼ約25〜約300ミクロンの範囲内にあり、好ましくは約50〜約200ミクロンの範囲内にある。

【0029】富アルミニウム混合物は様々な技術で施工できる。普通はプラズマ溶射法又はHVOF法が好ましい。プラズマ溶射法では、通常、電気アークを使用して、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素などの各種ガスを約800°C以上の温度で電離させる。かかるプロセスを空气中で実施する場合、大気プラズマ溶射法又は「APS」と呼ばれることが多い。ガスを遠くから高速で放出して、特徴的な熱性を生じさせる。粉体材料を熱性に供給すると、溶融粒子が被覆すべき基材に向かって加速される。プラズマ溶射層は非常に白い表面を有し、後で施工される遮熱皮膜との密着性を高める。

【0030】前述の通り、富アルミニウム粒子の層は互いに連続して接していない。その代わり、これらの離散粒子は通常相の金属材料（通常はボンドコート型材のMCrAlY）の粒子によって互いに隔てられている。富アルミニウム層のごく一部だけが接触しているものと考えられる。「接触」とは、粒子層の連続性に関する用語である。本明細書中では、接触はある相の全界面面積のうち同一相の粒子同士で共有されている部分の比率として定義される。

【0031】一般に、接触率は富アルミニウム混合物中の富アルミニウム粒子同士の平均接触度の尺度である。ある相の全界面面積のうち同一相の粒子同士で共有されている部分の比率は、富アルミニウム相の分布が完全分散型構造から完全連続型構造へと変化するとは0%から100%へと変わる。幾つかの実施形態では、富アルミニウム粒子の接触率は約5%未満である。換言すれば、層内の各々の富アルミニウム粒子の界面面積の65%未満しかその隣りの富アルミニウム粒子と接触していない。本明細書中では、かかる層は「不連続」であるという。好ましい実施形態では、富アルミニウム粒子の接触率は約40%未満である。特に好ましい実施形態では、富アルミニウム粒子の接触率は約25%未満である。

【0032】富アルミニウム層の不連続性によって、富アルミニウム材料の連続層に特徴的にみられる脆化が防止される。2成分系富アルミニウム層の場合、成分Iの富アルミニウム粒子は成分II（例えば、MCrAlY母材）の粒子によって互いに分離される。

【0033】幾つかの実施形態（特に超合金基材の場合）では、富アルミニウム層は堆積後に熱処理される。

10

熱処理は基材内部へのアルミニウムの拡散を促進する。熱処理は、普通、層の酸化を防ぐため無酸素環境中で実施される。例えば、熱処理は真空、水素雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で実施できる。

【0034】熱処理の具体的条件は、富アルミニウム層の厚さと組成、基材の種類、基材及び/又は後で施工されるボンドコート層からの予想アルミニウム損失量、露出時の基材の予想熱暴露量、基材合金の所要強度、並びに経済性などの様々な因子によって左右される。一般に、富アルミニウム層は約925〜約1260°Cの温度で約15分〜約16時間熱処理される。幾つかの好ましい実施形態では、熱処理は約980〜約1150°Cの温度で約1〜約8時間実施される。後で述べる通り、別法として、熱処理は後段（各種材料の追加層の堆積後など）で実施してもよい。

【0035】前述の通り、金属ボンド層（「ボンドコート」ともいう）を富アルミニウム層上に施工してもよい。ボンド層は、被覆基材と後段で施工される遮熱皮膜との密着性を高める。ボンド層は、特に部品が有害な環境に暴露されかねない場合に、基材の保護を高める。ボンドコート層の例は当技術分野で公知であって、例えば米国特許第5419971号及び同第5043138号に記載されており、これらの米国特許の開示内容は文献の引用によって本明細書の内容の一部をなす。ボンドコートは一般に約50〜約500ミクロンの厚さを有し、好ましくは約50〜約375ミクロンの厚さを有する。本発明で好ましいボンドコートは、式MCrAlY（式中、MはFe、Ni又はCoのような様々な金属又は金属の組合わせとし得る）を有する。多くの場合、Mは好ましくはニッケルである。

【0036】ボンドコートは、プラズマ溶射その他の溶射法（HVOF、燃焼溶射、溶射式溶射など）、CVD（化学蒸着）法、又はプラズマ海射法とCVD法との組合せなど、様々な慣用技術で施工し得る。時として、富アルミニウム層の施工に用いたのと同じ堆積法を用いるのが好都合なこともある。

【0037】多くの場合、プラズマ溶射法がボンド層の好ましい堆積法である。非限定的な具体例は、低圧プラズマ溶射法及び大気プラズマ溶射法である。プラズマ溶射技術の詳細は、例えば、Kirk-Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd Edition, Vol. 15 (1981) 及び同Vol. 20 (1982); Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition; Vol. A6, VCH Publisher (1986); Scientific American, H. Herman, September, 1988; 及び米国特許第5384200号などにみられる。なお、これらの文献の開示内容は文献

(7)

11

の採用によって本明細書の内容の一部をなす。溶射距離、溶射パスの数の選択、ガス温度、粉体供給速度、粉体の粒度及び粒度分布、施工程後の熱処理その他処理など、プロセスの詳細については、当業者が容易に精通できようになる。

【0038】前述のような熱処理をボンドコート層の施工後に実施してもよい。この熱処理は、前段での熱処理の代りであってもよいし、或いは追加の処理であってもよい。この熱処理の条件は前述のものと同様である。

【0039】次いで、ボンドコート上に、或いはボンドコートを用いない場合には富アルミニウム層上に遮熱皮膜を施工する。普通、TBCは前述の通りジルコニア系である。本明細書中で用いる「ジルコニア系」という用語には、約50%以上のジルコニアを含むセラミック材料が包含される。好ましい実施形態では、ジルコニアは、酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化スカンジウム又はこれらいずれかの混合物のような材料と配合することによって化学的に安定化される。ある具体例では、ジルコニアは約1重量%〜約20重量%の酸化イットリウム（それらの合計重量を基準）、好ましくは約3重量%〜10重量%の酸化イットリウムと配合できる。

【0040】遮熱皮膜は様々な技術で施工でき、その一例として電子ビーム物理気相蒸着（E-B-PVD）法がある。幾つかの好ましい実施形態では、遮熱皮膜は前述のようなプラズマ溶射法で施工される。プラズマ溶射装置は、皮膜の厚さと均一性をうまく制御しながら大形部品を被覆するのに特に適している。一般に、遮熱皮膜の厚さは約75〜約2000ミクロンの範囲内にある。最薄の厚さは部品の最終用途によって大きく左右される。

【0041】遮熱皮膜を施工した後、前段での熱処理に加えて、或いは前段でのいずれかの熱処理の代りに、熱処理を実施してもよい。この熱処理の条件は前述のものと同様であるが、遮熱皮膜の厚さ及び組成のような追加の因子が考慮に入れられる。好ましい実施形態では、この段階での熱処理は約980〜約1210℃の温度で約15分〜約16時間実施される。

【0042】前述の通り、本発明の幾つかの実施形態では特別な熱処理を実施する必要がない。例えば、タービンエンジン部品のような部品は最終的にはその実用寿命中約750〜約1150℃のより高い高温に暴露される。かかる暴露は、時として、富アルミニウム層から基材及び隣接ボンドコートへのアルミニウムの拡散を促すの十分である。かかる暴露時の熱処理は、前述の前段で実施される1以上の熱処理の補足手段となり得る。

【0043】以上の説明から明らかな通り、本発明のもう一つの態様は、(i) 金属系基材、及び(ii) 基材上の含アルミニウム層であって、富アルミニウム粒子の不連続層を含む含アルミニウム層を含んでなる、保護皮膜を施した金属製品に関する。

12

【0044】大抵は、ボンドコート、遮熱皮膜又はその両方のような皮膜層（要素(ii)）が、前述の通り、含アルミニウム層上に施工される。

【0045】施工時の層(ii)中のアルミニウム量は普通約4〜約32重量%の範囲内にある。好ましい実施形態では、該アルミニウム量は約10〜約20重量%の範囲内にある。幾つかの特に好ましい実施形態では、該アルミニウム量は前述の通り約12.5〜約19重量%の範囲内にある。層(ii)の厚さは普通約25〜約400ミクロンの範囲内にある。

【0046】幾つかの実施形態では、層(ii)と遮熱皮膜(ii)の間に金属層が層が付けられる。ボンド層は、前述の通り、式MCrAlYの合金からなるのが普通である。

【0047】大抵は、金属系基材はニッケル基超合金のような超合金である。そうした場合、遮熱皮膜は大抵はジルコニア系である。超合金は、例えばタービンエンジン部品とされる。富アルミニウム層の存在によって、基材並びにTBC施工前に施工されたボンドコートに対して腐食的なアルミニウムの情状がなされる。かかる補充はひいては部品の耐酸化性を高める。

【0048】

【実施例】下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、各請求項に係る発明の技術的範囲を何ら限定するものではない。

【0049】この実施例では、先ず一連の超合金基材に富アルミニウム層を施工した。各基材は、直径約1インチ（2.54cm）及び厚さ約0.125インチ（3.18cm）のニッケル基合金（ルネ（登録商標）N-5）製のボタンであった。富アルミニウム層の施工に先だって、基材はイソプロピルアルコールで洗浄し、グリットブラスト処理を行った。

【0050】富アルミニウム層は2種類の成分から形成した。成分Iは、68.5重量%のNiと31.5重量%のAl（すなわち、50原子%のNiと50原子%のAl）という公称組成を有するNiAlであった。成分IIは、68重量%のNi、22重量%のCr、9重量%のAl及び1重量%のYという公称組成を有するNiCrAlYであった。成分I及び成分IIの粒度は、約15〜約44ミクロンの範囲にあった。

【0051】（本発明の技術的範囲に属する）試料Aでは、成分Iと成分IIとの重量比は20:80であった。（本発明の技術的範囲に属する）試料Bでは、成分Iと成分IIとの重量比は40:60であった。対照試料の試料Cでは、成分Iと成分IIとの重量比は0:100であった。換言すれば、対照試料はNiCrAlYのみからなるものであった。富アルミニウム混合物を機械的に予備混合し、窒素/水素条件下で標準的な45kwpプラズマ溶射ガンを用いて基材上に大気プラズマ溶射した。以下の条件を用いた。

58

(8)

ガン出力: 約45kw  
 ガン-基材距離: 5インチ(12.7cm)  
 ガン速度: 1185mm/秒(2800インチ/分)  
 粉体供給量: 6ポンド/時(2.72kg/時)  
 富アルミニウム層の平均厚さは約75~約175ミクロンであった。各試料について、次に大気プラズマ溶射装置を用いて富アルミニウム層上にボンドコートを堆積した。ボンドコートの組成は上記の成分IIと同一であった。つまり、ボンドコートはNiCrAlY材料のみからなっていた。溶射条件は、富アルミニウム混合物の施工に用いたものと同一であった。

【0052】図1及び図2は、それぞれ、試料の熱処理前の試料A及び試料Bの被覆基材の顕微鏡写真である。顕微鏡写真は、Zeiss Axiovert Metallograph光学顕微鏡で撮影した。各図で「セクション」と付記した領域は約125ミクロン(±約20ミクロン)の深さを有し、主にNiCrAlYとボイドからなる。各図で「セクション2」と付記した領域も約125ミクロン(±約20ミクロン)の深さを有し、主にNiCrAlYとNiAlの混合物からなる。

【0053】各図で、矢印で示した明るい灰色の領域はNiAlの粒子を表す。これらの粒子の大部分が、NiCrAlYを表す「白っぽい」領域で囲まれていることが分かる。黒色領域は皮膜構造内のボイドもしくは気孔を表す。

【0054】前述の文獻「Quantitative Stereology」に記載された方法に概ね準じて、複数の試験線を用いて4つの視野から接触分率を測定した。試料Aでは、接触分率は約32~約42%であった。試料Bでは、接触分率は約50~約56%であった。このように、いずれの場合も富アルミニウム粒子の不連続層が存在していた。

【0055】不連続層上に通常の遮熱皮膜を前述のような慣例で施工することができた。

【0056】図3及び図4は、本発明による製品について、アルミニウム含量を基材の深さ及びボンドコートの深さの関数としてプロットしたグラフである。図3は、製品の熱処理後に得たデータに基づくものである。図4は、製品に約1800℃の温度で4時間の真空気熱処理を実施した後のデータに基づくものである。

【0057】試料Dは試料Aとほぼ同じもので、同一プラズマ溶射条件を用いて同様に形成した。つまり、重量比20:80のNiAlとNiCrAlYを含む同じ富アルミニウム層のAPS堆積後に、NiCrAlYボンドコートをAPS堆積したものである。試料Eは試料Bとほぼ同じもので、同一溶射条件を用いて同様に形成した。つまり、重量比40:60のNiAlとNiCrAlYを含む同じ富アルミニウム層のAPS堆積後に、NiCrAlYボンドコート及び基材内部での深さの関数としてプ

る。試料Fは試料Bと同様のもので、NiCrAlYのみからなる対照試料であった。

【0058】以上の試料に関して、各々の基材はニッケル基合金ルネ(登録商標)N-5であった。基材の公称アルミニウム含量は14原子%であり、NiCrAlY材料の公称アルミニウム含量は19原子%であった。図に示す組成プロフィールは、同一試料の異なる領域から得た十点走査プロフィールの平均を示す。

【0059】「溶射したまま」の状態(すなわち、熱処理前の状態)では、NiCrAlYボンド層のアルミニウム含量は基材合金のアルミニウム含量よりも僅かに高かったが、NiCrAlY材料の公称組成から予測されるレベルよりも低かった。アルミニウム含量が低かったのは、APSの際に粒子の表面酸化が起こったためである。熱処理時にボンドコートのアルミニウム含量がさらに低下した(図4参照)が、これは多分下地の基材との相互拡散によるためである。得られたアルミニウム組成プロフィールから、ボンドコートのアルミニウム含量は基材合金と比較してごく僅かな差しかないことが分かる。

【0060】図3に示す通り、NiCrAlYボンドコートの最初の5ミル(約125ミクロン)層に20体積%のNiAlを添加すると、ボンドコートのアルミニウム含量は僅かに上昇した。熱処理後(図4)も、ボンドコートのこの部分は基材よりも約5原子%多いアルミニウムを含んでいた。通常のアルミニウムは、酸化又は基材への相互拡散に利用できるはずである。

【0061】試料E(重量比40:60のNiAl及びNiCrAlY)では、アルミニウム濃縮効果は一般と顯著であり、アルミニウム含量は30原子%もの高さに上昇した。試料Dの場合と同様に、熱処理後もアルミニウム濃縮効果が存在していて、アルミニウムはNiCrAlYボンドコートの最初の5ミル(約125ミクロン)層に濃縮されていた。

【0062】本明細書中では例示のため好ましい実施形態の幾つかについて説明してきたが、以上の説明は本発明の技術的範囲を限定するものと解すべきではない。従って、各請求項に係る発明の技術的思想及び技術的範囲から逸脱することなく、様々な変更、適用、代替が可能であることは当業者には自明であろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に従って富アルミニウム層及びボンドコートで被覆した金属基材の顕微鏡写真。

【図2】 本発明に従って富アルミニウム層及びボンドコートで被覆した別の金属基材の顕微鏡写真。

【図3】 本発明に基づく製品について、アルミニウム含量をボンドコート及び基材内部での深さの関数としてプロットしたグラフ。

【図4】 本発明に基づく製品に関し、アルミニウム含量をボンドコート及び基材内部での深さの関数としてプ



(9)

ロットした別のグラフ。

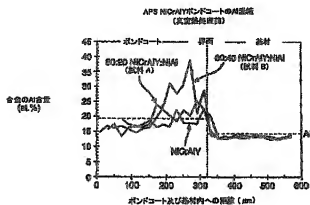
【図1】



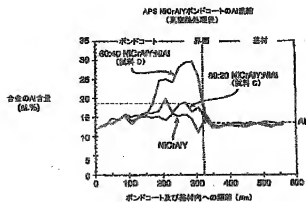
【図2】



【図3】



【図4】



(10)

フロントページの続き

(72) 発明者 デニス・マイケル・グレイ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、デラン  
ソン、マリアビル・ロード、7878番

(72) 発明者 メルビン・ロバート・ジャクソン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ  
ユナ、ニスカユナ・ドライブ、2208番

(11)

[外国語明細書]

## 1. Title of Invention

A METHOD FOR IMPROVING THE OXIDATION-  
RESISTANCE OF METAL SUBSTRATES COATED  
WITH THERMAL BARRIER COATINGS

## 2. Claims

1. A method for providing a protective coating on a metal-based substrate, comprising the following step:  
  
(a) applying an aluminum-rich mixture to the substrate to form a discontinuous layer of aluminum-rich particles in a matrix of metallic bond coat alloy, wherein the amount of aluminum in the particles exceeds the amount of aluminum in the metallic bond coat alloy by about 0.1 atomic % to about 40 atomic %, and wherein the total amount of aluminum in the aluminum-rich mixture is in the range of about 10 atomic % to about 50 atomic %.
2. The method of claim 1, wherein the aluminum-rich mixture comprises particles of a first component (component I) and particles of a second component (component II).
3. The method of claim 2, wherein component (I) comprises particles of aluminum and a second metal, and component (II) comprises particles of an alloy of the formula  $M\text{CrAlY}$ , where M is selected from the group consisting of Fe, Ni, Co, and mixtures thereof.
4. The method of claim 3, wherein the second metal for component (I) is nickel.
5. The method of claim 3, wherein the level of component (I) is at least about 1% by volume, based on the total volume of components (I) and (II).

(12)

6. The method of claim 5, wherein the level of component (I) is in the range of about 5% by volume to about 50% by volume, based on the total volume of components (I) and (II).

7. The method of claim 6, wherein the level of component (I) is in the range of about 15% by volume to about 50% by volume, based on the total volume of components (I) and (II).

8. The method of claim 1, wherein the discontinuous layer of aluminum-rich particles is characterized by a contiguity fraction, and the contiguity fraction is less than about 65%.

(13)

9. The method of claim 1, wherein the aluminum-rich layer has a thickness in the range of about 25 microns to about 400 microns.

10. The method of claim 1, wherein the aluminum-rich mixture is applied by a plasma spray technique.

11. The method of claim 10, wherein the discontinuous layer of aluminum-rich particles is heat-treated.

12. The method of claim 11, wherein the heat-treatment is carried out at a temperature in the range of about 925°C to about 1260°C, for a time period between about 15 minutes and about 16 hours.

13. The method of claim 1, wherein a metallic bond layer is applied over the discontinuous layer of aluminum-rich particles.

14. The method of claim 13, wherein the metallic bond layer comprises an alloy of the formula  $M\text{CrAlY}$ , where M is selected from the group consisting of Fe, Ni, Co, and mixtures of any of the foregoing.

15. The method of claim 14, wherein the metallic bond layer has a thickness in the range of about 50 microns to about 500 microns.

16. The method of claim 15, wherein the metallic bond layer is applied by a plasma spray process.

17. The method of claim 1, wherein the metal-based substrate is a nickel-based superalloy.

18. The method of claim 1, wherein a thermal barrier coating is applied over the discontinuous layer of aluminum-rich particles.

19. An article, comprising:

(i) a metal-based substrate; and

(ii) an aluminum-containing layer over the substrate, comprising a discontinuous layer of aluminum-rich particles.

(14)

20. The article of claim 19, further comprising a thermal barrier coating over aluminum-containing layer (ii).

21. The article of claim 19, wherein the amount of aluminum in layer (ii), as applied, is in the range of about 4% by weight to about 32% by weight.

22. The article of claim 19, wherein the aluminum-rich particles of layer (ii) comprise aluminum and nickel.

23. The article of claim 19, wherein the thickness of layer (ii), as applied, is in the range of about 25 microns to about 400 microns.

24. The article of claim 19, wherein aluminum-containing layer (ii) comprises particles of a first component (component I) and particles of a second component (component II).

25. The article of claim 24, wherein component (I) comprises particles of aluminum and a second metal, and component (II) comprises particles of an alloy of the formula  $M\text{CrAlY}$ , where M is selected from the group consisting of Fe, Ni, Co, and mixtures which comprise any of the foregoing.

26. The article of claim 20, wherein a metallic bond layer is disposed between layer (ii) and the thermal barrier coating.

27. The article of claim 26, wherein the bond layer comprises an alloy of the formula  $M\text{CrAlY}$ , where M is selected from the group consisting of Fe, Ni, Co, and mixtures which comprise any of the foregoing.

28. The article of claim 19, wherein the metal-based substrate is a superalloy.

29. The article of claim 28, wherein the superalloy is nickel-based.

30. The article of claim 20, wherein the thermal barrier coating is zirconia-based.

31. A method for providing a protective coating on a metal-based substrate, comprising the following steps:

(15)

(a) applying an aluminum-rich mixture to the substrate to form a discontinuous layer of aluminum-rich particles in a matrix of metallic bond coat alloy, wherein the amount of aluminum in the particles exceeds the amount of aluminum in the metallic bond coat alloy by about 0.1 atomic % to about 40 atomic %, and wherein the total amount of aluminum in the aluminum-rich mixture is in the range of about 10 atomic % to about 50 atomic %, and then

(b) applying at least one coating layer over the discontinuous layer of aluminum-rich particles.

32. The method of claim 31, wherein the aluminum-rich mixture comprises particles of a first component (component I) and particles of a second component (component II).

33. The method of claim 32, wherein component (I) comprises particles of aluminum and a second metal, and component (II) comprises particles of an alloy of the formula  $MCrAlY$ , where M is selected from the group consisting of Fe, Ni, Co, and mixtures thereof.

34. The method of claim 33, wherein the second metal for component (I) is nickel.

35. The method of claim 33, wherein the level of component (I) is at least about 1% by volume, based on the total volume of components (I) and (II).

36. The method of claim 35, wherein the level of component (I) is in the range of about 5% by volume to about 50% by volume, based on the total volume of components (I) and (II).

37. The method of claim 36, wherein the level of component (I) is in the range of about 15% by volume to about 50% by volume, based on the total volume of components (I) and (II).

38. The method of claim 31, wherein the discontinuous layer of aluminum-rich particles is characterized by a contiguity fraction, and the contiguity fraction is less than about 65%.

39. The method of claim 31, wherein the aluminum-rich layer has a thickness in the range of about 25 microns to about 400 microns.

(16)

40. The method of claim 31, wherein the aluminum-rich mixture is applied by a plasma spray technique.

41. The method of claim 40, wherein the discontinuous layer of aluminum-rich particles is heat-treated.

42. The method of claim 41, wherein the heat-treatment is carried out at a temperature in the range of about 925°C to about 1260°C, for a time period between about 15 minutes and about 16 hours.

43. The method of claim 31, wherein a metallic bond layer is applied over the discontinuous layer of aluminum-rich particles.

44. The method of claim 43, wherein the metallic bond layer comprises an alloy of the formula MCrAlY, where M is selected from the group consisting of Fe, Ni, Co, and mixtures of any of the foregoing.

45. The method of claim 44, wherein the metallic bond layer has a thickness in the range of about 50 microns to about 500 microns.

46. The method of claim 45, wherein the metallic bond layer is applied by a plasma spray process.

47. The method of claim 31, wherein the metal-based substrate is a nickel-based superalloy.

48. The method of claim 31, wherein a thermal barrier coating is applied over the discontinuous layer of aluminum-rich particles



### 3. Detailed Description of Invention

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention was made with government support under Contract No. DEFC2195MC31176 awarded by the Department of Energy (DoE). The government may have certain rights to the invention.

This invention relates generally to protective coatings for metal substrates. More particularly, it is directed to improved thermal barrier coatings applied to metals designed for high temperature applications.

Superalloys are often the materials of choice for components intended for high-temperature environments. As an example, turbine blades and other parts of turbine engines are often formed of nickel-based superalloys because they need to maintain their integrity at temperatures of at least about 1000°C -1150°C. Protective coatings, often referred to as thermal barrier coatings or "TBC"s, effectively increase the operating temperature of turbine components by maintaining or reducing the surface temperature of the alloys used to form the various engine components.

Most TBC's are ceramic-based, such as a material like yttria-stabilized zirconia. For a jet engine, the coatings are applied to various surfaces, such as turbine blades and vanes, combustor liners, and combustor nozzles. Usually, the TBC ceramics are applied to an intervening bond layer which has been applied directly to the surface of the metal part. The bond layer is often critical for improving the adhesion between the metal substrate and the TBC. Bond layers are usually formed from a material like "MCrAlY", where "M" represents a metal like iron, nickel, or cobalt.

The term "superalloy" is usually intended to embrace complex cobalt- or nickel-based alloys which include one or more other elements such as aluminum, chromium, tungsten, molybdenum, titanium, and iron. The quantity of each element in the alloy is carefully controlled to impart specific characteristics, e.g., mechanical properties such as high-temperature strength. Aluminum is a particularly important

component for many superalloys, because of its function in the precipitation-strengthening of the alloy.

If the superalloy is exposed to an oxidizing atmosphere for an extended period of time, it can become depleted in aluminum. This is especially true when the particular superalloy component is used at the elevated temperatures described above. The aluminum loss can occur by way of various mechanisms. For example, aluminum can diffuse into the bond coat, be consumed during oxidation of the bond coat, or be consumed during oxidation at the bond coat/substrate interface. The last-mentioned mechanism is particularly severe in porous bond coats, such as air plasma-sprayed (APS) bond coats. Aluminum-loss from the substrate is accelerated if the TBC or bond coat is removed during the service life of the component.

Since loss of aluminum can be detrimental to the integrity of the superalloy, techniques for countering such a loss have been investigated. At elevated temperatures, the substrate can be partially "replenished" with aluminum which diffuses from an adjacent MCrAlY-type bond coat. However, the amount of aluminum diffusion into the substrate from the bond coat is usually insufficient.

One method for increasing the aluminum content of the superalloy in its surface region is sometimes referred to in the art as "aluminiding". In such a process, aluminum is introduced into the substrate by a variety of techniques. In the "pack aluminiding" process, the substrate is immersed within a mixture or pack containing the coating element source, filler material, and halide energizer. At temperatures about 850-1100°C, chemical reactions within the mixture yield an aluminum-rich vapor which condenses onto the substrate surface, and subsequently diffuses into the substrate.

While aluminiding successfully provides aluminum to the substrate and substrate-bond coat interface, there are some disadvantages associated with such a technique. For example, the resulting high-aluminum surface layer can be brittle. Deposition of an overlay bond coat on a brittle surface can sometimes be difficult.

It should thus be apparent that new methods for increasing the aluminum content of the superalloy surface and thereby increasing its oxidation life would be welcome in the art. These methods should prevent the formation of a brittle layer between the substrate and any subsequently-applied layer. Moreover, the new

(19)

methods should result in a surface which is very amenable to deposition of subsequently-applied layers. It would also be very advantageous for the new methods to be capable of providing aluminum to a bond coat layer, to compensate for aluminum consumed in the bond coat by way of oxidation.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

In one embodiment, the invention is directed to a method for providing a protective coating on a metal-based substrate, comprising the following step:

(a) applying an aluminum-rich mixture to the substrate to form a discontinuous layer of aluminum-rich particles in a matrix of metallic bond coat alloy, wherein the amount of aluminum in the particles exceeds the amount of aluminum in the metallic bond coat alloy by about 0.1 atomic % to about 40 atomic %, and wherein the total amount of aluminum in the mixture is in the range of about 10 atomic % to about 50 atomic per cent.

In a second embodiment, the invention is directed to a method for providing a protective coating on a metal-based substrate, comprising the following steps:

(a) applying an aluminum-rich mixture to the substrate to form a discontinuous layer of aluminum-rich particles in a matrix of metallic bond coat alloy, wherein the amount of aluminum in the particles exceeds the amount of aluminum in the metallic bond coat alloy by about 0.1 atomic % to about 40 atomic %, and wherein the total amount of aluminum in the mixture is in the range of about 10 atomic % to about 50 atomic %; and then

(b) applying at least one coating layer over the discontinuous layer of aluminum-rich particles.

Aluminum diffuses from the aluminum-rich layer into the superalloy substrate, as discussed below. The discontinuous nature of the aluminum-rich layer prevents embrittlement.

In preferred embodiments, substantially all of the aluminum-rich material comprises non-oxide particles. Moreover, in many preferred embodiments, the aluminum rich layer is formed of two components. Component (I) usually

(20)

comprises particles of aluminum and a second metal, such as nickel, while component (II) usually comprises particles of an alloy of the formula  $M\text{CrAlY}$ , where  $M$  is a metal like Fe, Ni, Co, or mixtures which comprise any of the foregoing. The aluminum-rich layer can be applied by plasma spray techniques, such as air plasma spray or vacuum plasma spray, or by high velocity oxygen fuel (HVOF).

In some embodiments, the layer formed with the aluminum-rich mixture is heat-treated after being applied, to allow diffusion of aluminum into the superalloy. Moreover, in certain embodiments, a conventional metallic bond layer is applied over the aluminum-rich layer, prior to deposition of a thermal barrier coating. The heat treatment mentioned above can alternatively be carried out after deposition of the thermal barrier coating.

Another aspect of this invention is directed to an article, comprising:

- (i) a metal-based substrate; and
- (ii) an aluminum-containing layer over the substrate, comprising a discontinuous layer of aluminum-rich particles. In many preferred embodiments, the article may also include a thermal barrier coating disposed over the aluminum-containing layer.

As mentioned previously, the aluminum-containing layer can be formed from a mixture of a component based on particles of aluminum and nickel, along with a component based on a conventional  $M\text{CrAlY}$  alloy. Moreover, a metallic bond layer can be disposed between the aluminum-containing layer and the thermal barrier coating.

Further details regarding the various aspects of this invention are provided in the remainder of the disclosure.

(21)

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

A variety of metals or metal alloys can be used as the substrate for the present invention. The term "metal-based" in reference to substrates disclosed herein refers to those which are primarily formed of metal or metal alloys, but which may also include some non-metallic components, such as ceramics, intermetallic-phases, or intermediate phases. Usually, the substrate is a heat-resistant alloy, including superalloys which typically have an operating temperature of up to about 1000-1150° C. They are described in various references, such as U.S. Patents 5,399,313 and 4,116,723, both incorporated herein by reference. Illustrative nickel-base superalloys are designated by the trade names Inconel®, Nimonic®, Rene® and Udimet®. The type of substrate can vary widely, but it is often in the form of an engine part, such as a turbine blade (bucket), a turbine nozzle guide vane, or a combustor liner. As another example, the substrate may be the piston head of a diesel engine, or any other surface requiring a heat-resistant barrier coating. In some instances, the substrate thickness can be quite small, for example, less than about 0.25 cm. Thermal protection of thin-walled superalloy components is often a critical task.

As mentioned above, an aluminum-rich mixture is applied to the substrate. Conventional pretreatment steps may be taken prior to deposition of the aluminum-rich mixture, e.g., cleaning of the substrate surface; grit blasting to remove debris and to roughen the surface; and the like. The amount of aluminum in the aluminum-rich mixture will depend in part on the amount of aluminum intended for diffusion from the layer into the superalloy substrate and into any subsequently-applied bond coat layer. Those amounts will in turn depend on the projected loss of aluminum from the substrate and bond coat layers during exposure to oxidizing atmospheres and high temperature. The approximate, projected loss of aluminum can be determined by, first, exposing the substrate and bond coat materials in the absence of the aluminum-rich layer of this invention to an oxidizing environment under selected time and temperature schedules. The microstructures of the materials can

(22)

then be examined, using various devices, such as a scanning electron microscope (SEM), equipped with an energy-dispersive X-ray detector. Such devices are capable of quantifying the aluminum loss from the bond coat and from the surface region of the substrate. The "surface region" is defined herein as the region extending from the bond coat-substrate interface to about 600 microns into the substrate.

In general, the amount of aluminum in the aluminum-rich layer will be large enough to compensate for any projected loss of aluminum from the substrate or an adjacent bond coat layer, but small enough to prevent the formation of a continuous, brittle, aluminum-containing layer, as described previously. Parameters for aluminum content, based on atomic percentages, were provided above. In terms of weight percentages, the amount of aluminum in the mixture is often in the range of about 4% by weight to about 32% by weight. In preferred embodiments, the amount of aluminum is in the range of about 10% by weight to about 20% by weight. In some especially preferred embodiments, the amount of aluminum is in the range of about 12.5% by weight to about 19% by weight.

The aluminum-rich mixture can be obtained from a variety of sources. In general, any aluminum-containing material which can release aluminum into adjacent surfaces or layers at elevated temperatures, such as above about 600°C, would be suitable, as long as the material does not react adversely with the substrate material or the material which forms any subsequently-applied bond coat. Non-limiting examples of aluminum-releasing compounds which are suitable for most embodiments include those based on aluminum and nickel, such as NiAl and Ni<sub>3</sub>Al; those based on aluminum and titanium, such as TiAl and Ti<sub>3</sub>Al; those based on aluminum and iron, such as FeAl and Fe<sub>3</sub>Al; those based on aluminum and cobalt, such as CoAl; and those based on aluminum and zirconium, such as Zr<sub>3</sub>Al. Such materials are usually commercially available, or can be prepared without undue difficulty.

In some preferred embodiments, the aluminum-rich mixture is based on at least two components. Component (I) can be a compound based on aluminum and a second metal, as mentioned above. In general, the level of aluminum for this component is in the range of about 20 atomic % to about 55 atomic %, based on the total atoms of aluminum and the second metal. In regard to the exemplary aluminum-

(23)

releasing compounds listed above, this range generally corresponds to a weight-based range of about 8% by weight to about 37% by weight aluminum.

Moreover, in preferred embodiments, the second metal is nickel to constitute the compounds NiAl or Ni<sub>3</sub>Al. In the case of NiAl or Ni<sub>3</sub>Al, conversion of a preferred atomic percentage-based range to a weight percentage-based range results in a range of about 13% by weight aluminum to about 31.5% by weight aluminum. Those skilled in the art understand that the proportion of atoms in such compounds may vary somewhat from the stoichiometric proportions, but are still within the scope of the formula-designation, NiAl or Ni<sub>3</sub>Al.

In the embodiments based on at least two components, component (II) is usually a conventional material used for bond coats. Examples include alloys of the formula MCrAlY, where M is selected from the group consisting of Fe, Ni, Co, and mixtures thereof. Many of these types of alloys have a general composition, by weight, of about 17.0-23.0% chromium; about 4.5-12.5% aluminum; and about 0.1-1.2% yttrium; with M constituting the balance.

For the two-component embodiment, the relative proportions of components (I) and (II) will depend in part on some of the factors described above, regarding aluminum depletion and replenishment. In general, the level of component (I) is at least about 1% by volume, based on the total volume of components (I) and (II). In preferred embodiments, the level of component (I) is in the range of about 5% by volume to about 50% by volume, while in especially preferred embodiments, the level of component (I) is in the range of about 15% to about 50% by volume.

It should be understood that components (I) and (II) could alternatively be expressed in terms of weight percentages, as long as the densities of particles for each component are taken into account. As an example, if component (I) is NiAl, the particle density is approximately 5.8 g/cm<sup>3</sup>. If component (II) is NiCrAlY (having a nominal composition as follows: 68 wt.% Ni, 22 wt.% Cr, 9 wt.% Al, and 1 wt.% Y), its particle density is approximately 8.0 g/cm<sup>3</sup>. In such a case, 1% by volume converts to about 1% by weight, based on total weight; 5%-50% by volume converts to about 4%-42% by weight; and 15%-50% by volume converts to about 11%-42% by weight. In similar fashion, the weight levels of other materials for components (I) and (II) could be calculated, based on their volume levels and densities.

(24)

The thickness of the aluminum-rich layer will also depend on a variety of factors, such as the type of substrate being protected; the presence or absence of a subsequently-applied bond coat; and the desired amount of aluminum content. In those instances in which no bond coat is to be subsequently applied, the aluminum-rich layer will usually have a thickness in the range of about 25 microns to about 400 microns, and preferably, in the range of about 100 microns to about 300 microns. If a bond coat is to be subsequently applied, the aluminum-rich layer will often have a thickness in the range of about 25 microns to about 300 microns, and preferably, in the range of about 50 microns to about 200 microns.

The aluminum-rich mixture can be applied by a variety of techniques. Usually, a plasma spray technique or HVOF is preferred. For the plasma spray technique, an electric arc is typically used to ionize various gases, such as nitrogen, argon, helium, or hydrogen, to temperatures of about 8000°C or greater. When the process is carried out in an air environment, it is often referred to as air plasma spray or "APS". The gases are expelled from an annulus at high velocity, creating a characteristic thermal plume. Powder material is fed into the plume, and the melted particles are accelerated toward the substrate being coated. Plasma-formed layers usually have a very rough surface, which enhances their adhesion to a subsequently-applied thermal barrier coating.

As mentioned earlier, the layer of aluminum-rich particles is discontinuous. In other words, the particles of the aluminum-rich material are not in continuous contact with each other. Instead, these discrete particles are usually separated from each other by particles of another metal-based material - usually the bond coat-type material MCrAlY. A minor portion of the aluminum-rich layer might be considered to be contiguous. "Contiguity" is a term which relates to the continuous nature of a layer of particles. Contiguity is defined herein as the fraction of total interfacial area of one phase that is shared by particles of the same phase.

In general, contiguity is a measure of the average degree of contact between aluminum-rich particles in the aluminum-rich mixture. The fraction of total interfacial area of one phase shared by particles of the same phase ranges from 0% to 100% as the distribution of aluminum-rich phase changes from a completely dispersed structure to a fully continuous structure. In some embodiments, the contiguity fraction for the aluminum-rich particles is less than about 65%. In other words, less



(25)

than about 65% of the interfacial area of each aluminum-rich particle in the layer is in contact with an adjacent aluminum-rich particle. Such a layer is said to be "discontinuous" according to the present description of this invention. In preferred embodiments, the contiguity fraction for the aluminum-rich particles is less than about 40%. In especially preferred embodiments, the contiguity fraction for the aluminum-rich particles is less than about 25%.

The discontinuous nature of the aluminum-rich layer inhibits the embrittlement which characteristically occurs with continuous layers of aluminum-rich materials. In the case of the two-component aluminum-rich layer, the aluminum-rich particles of component (I) would be separated from each other by the particles of component (II), e.g., the MCrAlY matrix.

In some embodiments and especially in the case of a superalloy substrate, the aluminum-rich layer is heat-treated after being deposited. The heat treatment promotes the diffusion of aluminum into the substrate. It is usually carried out in an oxygen-free environment, to avoid oxidation of the layer. For example, the heat treatment could be carried out under vacuum, in a hydrogen atmosphere, or in an inert gas atmosphere.

The particular conditions for the heat treatment will depend on a variety of factors, such as the thickness and particular composition of the aluminum-rich layer; the type of substrate; the projected loss of aluminum from the substrate and/or from any subsequently-applied bond coat layer; the projected thermal exposure for the substrate in service; the required strength for the substrate alloy; and economic considerations. In general, the aluminum-rich layer is usually heat-treated at a temperature in the range of about 925°C to about 1260°C, for a time period of about 15 minutes to about 16 hours. In some preferred embodiments, the heat treatment is carried out at a temperature in the range of about 980°C to about 1150°C, for a time period of about 1 hour to about 8 hours. As described below, the heat treatment can alternatively be carried out at a later stage, such as after the deposition of additional layers of various materials.

As mentioned above, a metallic bond layer or "bond coat" may be applied over the aluminum-rich layer. The bond layer promotes adhesion between the coated substrate and a thermal barrier coating which is applied at a later stage. The

(26)

bond layer also provides further protection to the substrate, especially in those instances in which the part may be exposed to damaging environments. Exemplary bond coat layers are known in the art and described, for example, in U.S. Patents 5,419,971 and 5,043,138, both incorporated herein by reference. The bond coat usually has a thickness in the range of about 50 microns to about 500 microns, and preferably, in the range of about 50 microns to about 375 microns. Preferred bond coatings for this invention have the formula  $MCrAlY$ , where "M" can be various metals or combinations of metals, such as Fe, Ni, or Co. In many instances, "M" is preferably nickel.

The bond coat may be applied by a variety of conventional techniques, such as plasma spray or other thermal spray deposition methods, such as HVOF, detonation, or wire spray; CVD (chemical vapor deposition); or combinations of plasma spray and CVD techniques. Sometimes, it may be convenient to employ the same deposition technique used to apply the aluminum-rich layer.

In many instances, a plasma spray technique is the preferred method for depositing the bond layer. Specific, non-limiting examples are low pressure plasma spraying and air plasma spraying. Details regarding plasma spraying can also be found, for example, in Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 15, (1981) and Vol. 20 (1982); in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition; Volume A6, VCH Publisher (1986); in Scientific American, H. Herman, September, 1988; and in U.S. Patent 5,384,200, incorporated herein by reference. One of ordinary skill in the art can easily become familiar with various process details which may be relevant: spray distances; selection of the number of spray-passes; gas temperature; powder feed rate; powder particle size and size distribution; heat treatment after deposition; or any other type of treatment after deposition.

A heat treatment as described earlier may be carried out after deposition of the bond coat layer. This heat treatment could replace the earlier heat treatment, or it could be an additional treatment. The conditions for this heat treatment would be similar to those described earlier.

The thermal barrier coating is then applied over the bond coat, or over the aluminum-rich layer in those instances in which a bond coat is not employed. Usually, the TBC is zirconia-based, as mentioned previously. As used herein,

(27)

"zirconia-based" embraces ceramic materials which contain at least about 50% zirconia. In preferred embodiments, the zirconia is chemically stabilized by being blended with a material such as yttrium oxide, calcium oxide, magnesium oxide, cerium oxide, scandium oxide, or mixtures of any of those materials. In one specific example, zirconia can be blended with about 1% by weight to about 20% by weight yttrium oxide (based on their combined weight), and preferably, from about 3%-10% yttrium oxide.

The thermal barrier coating can be applied by a variety of techniques, one being electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). In some preferred embodiments, the thermal barrier coating is applied by plasma-spray techniques, which were described previously. Plasma spray systems are especially suited for coating large parts, with good control over the thickness and uniformity of the coatings. In general, the thickness of the thermal barrier coating is in the range of about 75 microns to about 2000 microns. The most appropriate thickness depends in large part on the end use of the component.

After the thermal barrier coating has been applied, a heat treatment may be carried out, in addition to or in lieu of either of the earlier heat treatments. The conditions for this heat treatment are usually similar to those described earlier, although additional factors are taken into consideration, such as the thickness and composition of the thermal barrier coating. In preferred embodiments, the heat treatment at this stage will be carried out at a temperature in the range of about 980°C to about 1210°C, for a time period of about 15 minutes to about 16 hours.

As mentioned earlier, a specific heat treatment need not be carried out in some embodiments of this invention. For example, a component such as a turbine engine would eventually be exposed to elevated temperatures, such as about 750°C to about 1150°C, during its service life. Such thermal exposure would sometimes be sufficient to promote the diffusion of aluminum from the aluminum-rich layer into the substrate and any adjacent bond coat. The in-service heat treatment can occur as a supplement to one or more heat treatments carried out earlier, as discussed above.

It should be apparent from the discussion set forth above that another aspect of this invention is directed to a metal article provided with a protective coating, comprising:

(28)

- (i) a metal-based substrate; and
- (ii) an aluminum-containing layer over the substrate, comprising a discontinuous layer of aluminum-rich particles.

In many situations, a coating layer such as a bond coat or thermal barrier coating or both (component (iii)) is applied over the aluminum-containing layer, as described previously.

The amount of aluminum in layer (ii), as applied, is usually in the range of about 4% by weight to about 32% by weight. In preferred embodiments, the amount of aluminum is in the range of about 10% by weight to about 20% by weight. In some especially preferred embodiments, the amount of aluminum is in the range of about 12.5% by weight to about 19% by weight, as described previously. The thickness of layer (ii) is usually in the range of about 25 microns to about 400 microns.

In some embodiments, a metallic bond layer is disposed between layer (ii) and the thermal barrier coating layer (iii). The bond layer usually comprises an alloy of the formula  $M\text{CrAlY}$ , as described above.

Very often, the metal-based substrate is a superalloy, such as a nickel-based superalloy. In those instances, the thermal barrier coating is often zirconia-based. The superalloy may be a turbine engine component, for example. The presence of the aluminum-rich layer provides critical aluminum replenishment to both the substrate and any bond coat that has been applied before the deposition of the TBC. This replenishment in turn enhances the oxidation-resistance of the component.

#### EXAMPLES

The following examples are merely illustrative, and should not be construed to be any sort of limitation on the scope of the claimed invention.

In this example, an aluminum-rich layer was first applied to a series of superalloy substrates. Each substrate was a button made from a nickel-based alloy, Rene® N-5, having a diameter of about 1 inch (2.54 cm), and a thickness of about 0.125 inch (3.18 mm). Prior to deposition of the aluminum-rich layer, the coupons were cleaned with isopropyl alcohol and grit-blasted.

(29)

The aluminum-rich layer was formed from two components. Component (I) was NiAl, having a nominal composition of 68.5 wt.% Ni and 31.5 wt.% Al (i.e., 50 atomic % Ni, 50 atomic % aluminum). Component (II) was NiCrAlY, having a nominal composition as follows: 68 wt.% Ni, 22 wt.% Cr, 9 wt.% Al, and 1 wt.% Y. The particle size of components (I) and (II) was in the range of about 15 microns to about 44 microns.

For sample A (within the scope of this invention), the weight-ratio of component (I) to component (II) was 20 : 80. For sample B (within the scope of this invention), the weight-ratio of component (I) to component (II) was 40 : 60. For sample C, which was a control, the weight-ratio of component (I) to component (II) was 0 : 100. In other words, the control sample consisted of only NiCrAlY. The aluminum-rich mixture was mechanically pre-mixed and air plasma-sprayed onto the substrate, using a standard, 45 kw plasma spray gun under nitrogen/hydrogen conditions. The following conditions were employed:

Gun Power:	Approximately 45 kw
Gun-to-Substrate Distance:	5 inches (12.7 cm)
Gun Speed	1185 mm/sec (2800 in/min)
Powder Feed Rate:	6 pounds/hour (2.72 kg/hour)

The average thickness of the aluminum-rich layer was about 75 microns to about 175 microns. For each sample, a bond coat was then deposited on top of the aluminum-rich layer, using the air plasma spray system. The composition of the bond coat was the same as component (II) above, i.e., it was made up entirely of the NiCrAlY material. The spray conditions were the same as those used to apply the aluminum-rich mixture.

FIGS. 1 and 2 are photomicrographs of a coated substrate corresponding to Samples A and B, respectively, prior to any heat treatment of the samples. The photomicrographs were taken with a Zeiss Axiocvert Metellograph optical microscope. The area generally marked as "Section 1" in each figure has a depth of about 125 microns (+ or - about 20 microns), and primarily comprises NiCrAlY and voids. The area generally marked as "Section 2" in each figure also has a depth of about 125 microns (+ or - about 20 microns), and primarily comprises a mixture of NiCrAlY and NiAl.

(30)

In each figure, the light gray areas depicted by the arrows represent particles of NiAl. It is clear that the majority of these particles are surrounded by the "whitish" sections which represent NiCrAlY. The black area represents voids or pores within the coating structure.

Contiguity was measured from four fields of view, using multiple test lines, and generally following the procedure outlined in the *Quantitative Stereology* text mentioned above. For sample A, the contiguity fraction was about 32% to about 42%. For sample B, the contiguity fraction was about 50% to about 56%. Thus, in each instance, a discontinuous layer of aluminum-rich particles was present.

Standard thermal barrier coatings could be applied over the discontinuous layer according to conventional procedures, as described previously.

FIGS. 3 and 4 are plots of aluminum content as a function of substrate depth and bond coat depth for articles based on the present invention. FIG. 3 is based on data taken prior to any heat treatment of the article. FIG. 4 is based on data after a vacuum heat treatment was performed on the article, at a temperature of about 1080°C for 4 hours.

Sample D was very similar to sample A, and was formed in the same manner, using the same plasma spray conditions, i.e., APS-deposition of the same aluminum-rich layer of NiAl and NiCrAlY in a 20 : 80 weight ratio, followed by the APS-deposition of the NiCrAlY bond coat. Sample E was very similar to sample B, and was formed in the same manner, using the same spray conditions, i.e., APS-deposition of the aluminum-rich layer of NiAl and NiCrAlY in a 40 : 60 weight ratio, followed by the APS-deposition of the NiCrAlY bond coat. Sample F was similar to sample C, i.e., a control which consisted of only NiCrAlY.

As for the previous samples, the substrate in each case was the nickel-based alloy, Rene® N-5. The nominal aluminum level in the substrate was 14 atomic %, while the nominal aluminum level in the NiCrAlY material was 19 atomic %. The composition profiles in the figures represent the average of ten spot-scan profiles taken from different regions of the same sample.

In the "as-sprayed" condition (i.e., prior to heat treatment), the aluminum content of the NiCrAlY bond layer was slightly higher than that of the

(31)

substrate alloy, but lower than that expected from the nominal composition of the NiCrAlY material. The aluminum content was lower because of surface oxidation of the particles that occurred during APS. Further reduction in the aluminum content in the bond coat occurred during the heat treatment (see FIG. 4), possibly due to interdiffusion with the underlying substrate. The resulting aluminum-composition profile showed very little difference in aluminum content for the bond coat, as compared to the substrate alloy.

As shown in FIG. 3, the addition of 20 volume % NiAl to the first 5 mil (about 125 microns) layer of the NiCrAlY bond coat raised the aluminum content of the bond coat slightly. Even after the heat treatment (FIG. 4), this portion of the bond coat layer contained about 5 atomic % more aluminum than the substrate. The excess aluminum would be available for oxidation or for interdiffusion into the substrate.

In the case of sample E (NiAl and NiCrAlY in a 40 : 60 weight ratio), the aluminum-enrichment was more pronounced, with aluminum content rising as high as 30 atomic %. As in the case of sample D, the aluminum enrichment was still present after the heat treatment, and was concentrated in about the first 5 mil (about 125 microns) layer of the NiCrAlY bond coat.

Some of the preferred embodiments have been set forth in this disclosure for the purpose of illustration. However, the foregoing description should not be deemed to be a limitation on the scope of the invention. Accordingly, various modifications, adaptations, and alternatives may occur to one skilled in the art without departing from the spirit and scope of the claimed inventive concept.

#### 4. Brief Description of Drawings

FIG. 1 is a photomicrograph of a metal substrate coated with an aluminum-rich layer and a bond coat, according to the present invention.

FIG. 2 is a photomicrograph of another metal substrate coated with an aluminum-rich layer and a bond coat, according to the present invention.

FIG. 3 is a plot of aluminum content as a function of depth into the bond coat and substrate, for articles based on the present invention.

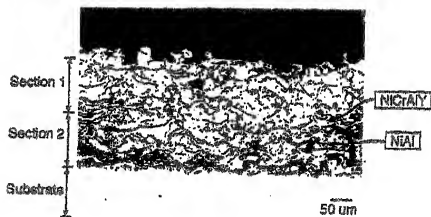
FIG. 4 is another plot of aluminum content as a function of depth into the bond coat and substrate, for articles based on the present invention.

(32)

FIG. 1



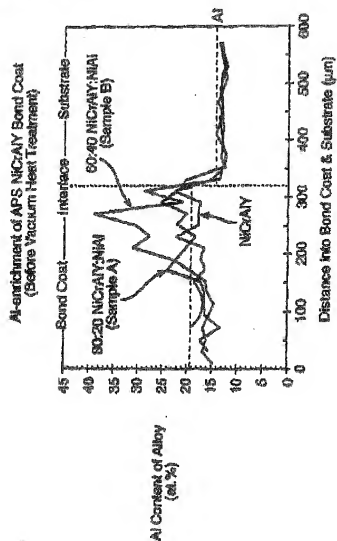
FIG. 2





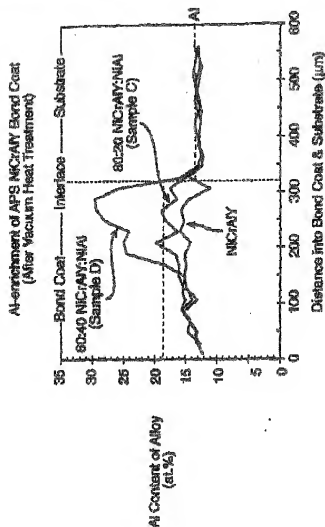
(33)

FIG. 3



(34)

FIG. 4



## 1. Abstract

A method for providing a protective coating on a metal-based substrate is disclosed. The method involves the application of an aluminum-rich mixture to the substrate to form a discontinuous layer of aluminum-rich particles, followed by the application of a second coating over the discontinuous layer of aluminum-rich particles. Aluminum diffuses from the aluminum-rich layer into the substrate, and into any bond coat layer which is subsequently applied. Related articles are also described.

## 2. Representative Drawing:

Figure 1